

1/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1995-340464 [44]

AP - JP19940026682 19940224

PR - JP19940026682 19940224

TI - Ferrous alloy plating bath of good appearance and smoothness -
comprises aq soln of iron salt at least e.g. nickel salt as well as
aliphatic mono:carboxylic acid without hydroxy gp.

IW - FERROUS ALLOY PLATE BATH APPEAR SMOOTH COMPRISE AQUEOUS SOLUTION IRON
SALT NICKEL SALT WELL ALIPHATIC MONO CARBOXYLIC ACID HYDROXY GROUP

PA - (FUSO) FUSO KAGAKU KOGYO KK

- (OSAQ) OSAKA CITY

PN - JP7233494 A 19950905 DW199544 C25D3/56 006pp

ORD - 1995-09-05

IC - C25D3/56

FS - CPI

DC - M11

AB - J07233494 Ferrous alloy plating bath comprises an aq. soln. contg.
iron-salt, at least one of Ni-salt and Co-salt, and at least one of 2
or over C aliphatic mono-carboxylic acid free from OH-gp., aliphatic
dicarboxylic acid contg. one or no OH gp., aliphatic dicarboxylic
acid, and their carboxylate.
- USE - Gives high hardness ferrous alloy plated coatings of smooth and
good appearance and high current efficiency.
- (Dwg. 0/0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233494

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 25 D 3/56

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-26682

(22)出願日 平成6年(1994)2月24日

(71)出願人 591030499

大阪市

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

(71)出願人 000238164

扶桑化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目3番10号

(72)発明者 伊▲崎▼昌伸

奈良県北▲葛▼城郡河合町久美ヶ丘1丁目
4番地1

(72)発明者 藤原 裕

大阪府大阪市北区長柄東1-2-12-407

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄族合金電気めっき浴

(57)【要約】

【目的】従来のものと比べて高硬度の鉄族合金めっき皮膜であって、しかも平滑で良好な外観を有するめっき皮膜を、幅広い電流密度範囲において高電流効率で得る。

【構成】(a) 鉄塩、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種、並びに(c) 炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄族合金電気めっき浴、並びに該めっき浴に還元剤を添加した鉄族合金電気めっき浴。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 鉄塩、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種、並びに(c) 炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄族合金電気めっき浴。

【請求項2】 (a) 鉄塩、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種、(c) 炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類、並びに(d) 還元剤を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄族合金電気めっき浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄族合金電気めっき浴に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 鉄ニッケル合金めっき皮膜は、現在、連続鋳造用鋳型の表面被覆、磁気ヘッド等の軟磁性薄膜、磁気シールド膜等への応用が進められており、また、鉄コバルト合金めっき皮膜は、磁気記録膜としての応用が進められている。これらのめっき皮膜を形成するための鉄ニッケル合金めっき浴及び鉄コバルト合金めっき浴としては、工業的には、硫酸浴、塩化物浴、これらの混合浴、ホウフッ化物浴等が用いられているが、この様なめっき浴から形成されるめっき皮膜は、硬度がほぼHV300~500程度であり、耐摩耗皮膜として用いられているクロムめっきやニッケルリニン合金めっきに比べると低硬度であり、利用範囲が限定されている。このため、上記したような鉄族合金のめっき皮膜をより高硬度化することが望まれている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記した如き従来技術の課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、金属分として、鉄塩と、ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種の化合物とを含有するめっき浴に、添加剤として、特定の脂肪族カルボン酸類を添加しためっき浴、又はこれに更に還元剤を添加しためっき浴を使用することにより、従来のものと比べて高硬度の鉄族合金めっき皮膜であって、しかも平滑で良好な外観を有するめっき皮膜が、幅広い電流密度範囲において高電流効率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】 即ち、本発明は、以下の鉄族合金電気めっき浴を提供するものである。

【0005】 (i) (a) 鉄塩、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種、並びに(c) 炭素数2以上

2

で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄族合金電気めっき浴。

【0006】 (ii) (a) 鉄塩、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種、(c) 炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類、並びに(d) 還元剤を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄族合金電気めっき浴。

【0007】 本発明の鉄族合金めっき浴は、金属塩として、(a) 鉄塩と、(b) ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種とを含有するものであり、これらの金属塩を適宜組み合わせて用いることによって、金属分として、鉄ニッケル若しくは鉄コバルトの二種類、又は鉄ニッケルコバルトの三種類を含む合金めっき皮膜が形成される。

【0008】 本発明のめっき浴に配合する鉄塩は、特に限定的ではなく、通常の水溶性の二価の鉄塩であればいずれも使用できる。この様な鉄塩の具体例としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、スルファミン酸第一鉄等を挙げることができ、これらを単独又は適宜組み合わせて使用できる。配合量は、鉄分換算で、1~70g/1程度とすればよい。

【0009】 また、ニッケル塩及びコバルト塩としても、特に限定ではなく、水溶性のニッケル塩及びコバルト塩をいずれも使用できる。ニッケル塩の具体例としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、メタンスルфон酸ニッケル等を挙げることができ、コバルト塩の具体例としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、スルファミン酸コバルト、メタンスルфон酸コバルト等を挙げができる。これらの金属塩は、単独又は適宜組み合わせて使用でき、ニッケル塩及びコバルト塩のいずれかを用いるほかに、これらを組み合わせて用いることもできる。

【0010】 ニッケル塩及びコバルト塩の少なくとも一種の化合物は、めっき浴中に金属分換算で、1~70g/1程度の配合量とすればよい。

【0011】 本発明のめっき浴では、添加剤として、炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、及びこれらのカルボン酸の塩から選ばれた少なくとも一種の脂肪族カルボン酸類を配合することが必要である。これらの脂肪族カルボン酸類を配合することによって、炭素を含有する合金めっき皮膜

が形成され、得られるめっき皮膜は、従来の鉄族の合金めっき皮膜と比べて、非常に高い硬度を有するものとなる。しかも、これらの脂肪族カルボン酸類を含有する本発明のめっき浴によれば、広範囲の電流密度で、平滑で良好な外観を有するめっき皮膜が高い電流効率で形成される。

【0012】炭素数2以上で水酸基を含まない脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸等を挙げることができ、水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができ、脂肪族トリカルボン酸の具体例としては、クエン酸等を挙げることができる。又、これらのカルボン酸の塩としては、特に限定はなく、水溶性の塩であればいずれも使用でき、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を使用できる。本発明では、これらの脂肪族カルボン酸類を単独又は適宜混合して用いることができる。

【0013】上記した脂肪族カルボン酸類の配合量は、0.5～250g/l程度とすればよく、該脂肪族カルボン酸類を酸の形態で用いる場合には、0.5～30g/l程度の配合量とすることが好ましい。

【0014】本発明では、上記した特定の脂肪族カルボン酸類を添加剤として用いることが必要であり、例えば、これらの脂肪族カルボン酸類に代えて、炭素数1の脂肪族モノカルボン酸であるギ酸、又は水酸基を含む脂肪族モノカルボン酸であるグリコール酸、乳酸等を添加する場合には、電析膜中にはほとんど炭素が共析せず、高硬度のめっき皮膜を形成できない。また、複数の水酸基を含む脂肪族ジカルボン酸である酒石酸を添加する場合には、約1A/dm²付近の電流密度で、析出皮膜にヤケを生じ、使用できる電流密度が非常に狭い範囲に限定される。

【0015】本発明のめっき浴では、上記した成分に加えて、更に、必要に応じて、還元剤を添加することができる。還元剤としては、例えば、L-アスコルビン酸、没食子酸、ヒドラジン等のレダクション、亜硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物等を挙げることができる。本発明めっき浴では、還元剤は、Fe³⁺イオンの生成を抑えて安定した連続作業を行うために有用であり、還元剤の添加による効果を十分に発揮するためには、添加量は0.1～15g/l程度とすれば良い。

【0016】本発明のめっき浴を用いて鉄族合金めっきを行なうには、通常の電気めっき法がいずれも採用できる。めっき条件は特に限定的ではないが、例えば、浴温25～90℃程度、陰極電流密度0.1～10A/dm²程度の条件下で、無攪拌又は機械攪拌下に電気めっきを行なえばよい。めっき浴は、酸性域で用いることが適当であり、好ましくはpH1～6程度で用いる。めっき浴のpH調整は、常法にしたがって、適当な酸又はアル

カリ物質を用いて行なえば良く、例えば、酸としては、使用する金属塩と同種のアニオンを有する酸を用い、アルカリ物質としては、NaOH、KOH、アンモニア水等を用いることが好ましい。尚、上記pH範囲に於ける高いpH域のめっき浴、例えばpH5～6程度のめっき浴では、上記した脂肪族カルボン酸類を塩の形態で添加する場合には、その添加量は、前述した添加量の範囲内において、比較的多い量、例えば、50～250g/l程度の添加量とすることが好ましい。

【0017】本発明のめっき浴により電気めっきを行なう場合には、陽極としては、通常の鉄ニッケル合金めっき、鉄コバルト合金めっき等に用いられるものをいずれも使用でき、例えば、陽極として鉄鋼を用いた場合には、溶解が均一であり、ニッケル塩及び/又はコバルト塩を補給することによってめっき液の組成がほぼ安定に保たれる。また、カーボン、白金めっきチタン等の不溶性陽極を使用した場合には、金属分および消費されたカルボン酸を補給することによって連続作業が可能となる。

【0018】上記しためっき浴によって形成されるめっき皮膜は、配合する各成分の割合によって、広い範囲で組成が変わり得るが、通常、鉄5～95重量%、ニッケル及びコバルトの少なくとも一種95～5重量%、並びに炭素0.2～3.0重量%程度の組成を有するものとなる。形成されるめっき皮膜は、ピッカース硬度がほぼHV600以上という高い硬度を有し、しかも平滑で微細な表面状態であり、摩擦係数が低く、良好な耐摩耗性を有するものとなり、耐食性も良好である。

【0019】本発明では、被めっき物としては特に限定されず、通常電気めっきが可能なものであれば、いずれも使用できる。

【0020】被めっき物には、上記電気めっきを行なう前に常法に従って、バフ研磨、脱脂、希酸浸漬等の通常の前処理を施してもよい。被めっき物の種類によっては、従来公知の各種の電気めっき用の前処理を行なうこともできる。また、めっき後には水洗、湯洗、乾燥等の通常行われている操作を行なってもよい。

【0021】本発明めっき浴によって形成されるめっき皮膜は、高硬度であって、平滑で良好な外観を有し、耐摩耗性、耐食性等に優れたものであり、従来の鉄ニッケル合金めっき皮膜や鉄コバルト合金めっき皮膜が利用されている分野の他に、上記しためっき皮膜の性質を利用して各種の用途に使用し得るものであり、一例を挙げると、従来、焼き入れ、浸炭、窒化、硬質クロムめっき、無電解めっき、化成処理、溶射、CVD、PVD等で処理されていた機械部品、電気機械器具、工作機械、作業工具、金属粉末、金型、利器工具等について、これらの処理に代わる表面処理として利用でき、また、プラスチック製品、セラミック製品、繊維製品、紙・木材製品、ガラス製品等の非金属製品についても、常法に従

5

って前処理を行なった後に、表面処理として利用できる。

【0022】

【発明の効果】本発明の鉄族合金電気めっき浴によれば、従来のものと比べて高硬度の鉄族合金めっき皮膜であって、平滑で良好な外観を有し、耐摩耗性、耐食性等に優れためっき皮膜を、幅広い電流密度範囲において高電流効率で得ることができる。

6

*【0023】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明の特徴をより一層明らかにする。

【0024】実施例1～14及び比較例1～4下記表1に記載の配合のめっき浴（各成分の添加量はすべてg/l）を調製した。

*【表1】

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
硫酸第一鉄	27	27	27	27	27	27
硫酸ニッケル	11	11	11	11	11	11
硫酸コバルト						
プロピオン酸	0.5					
リンゴ酸		0.8	0.8			
コハク酸				0.7	0.7	
マレイン酸						0.7
クエン酸						
ギ酸						
L-アスコルビン酸		3.0		3.0		3.0

【0026】

※※【表2】

表1（続）

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
硫酸第一鉄	27	27	27	27	27	27
硫酸ニッケル	11	11	11			
硫酸コバルト				12	12	12
プロピオン酸				0.5		
リンゴ酸					0.8	0.8
コハク酸						
マレイン酸	0.7					
クエン酸		1.2	1.2			
ギ酸						
L-アスコルビン酸		3.0			3.0	

【0027】

【表3】

表1(続き)

	実施例		比較例			
	13	14	1	2	3	4
硫酸第一鉄	27	27	27	27	27	27
硫酸ニッケル			11	11		
硫酸ニバルト	12	12			12	12
プロピオノン酸						
リンゴ酸						
コハク酸						
マレイン酸						
クエン酸	1.2	1.2				
ギ酸				0.5		0.5
L-アスコルビン酸	3.0					

【0028】これらのめっき浴を用いて、陰極に銅板、

*含有率、炭素含有率、硬度及び外観を表2に示す。

陽極に鉄板を使用し、陰極電流密度3.0A/dm²、

【0029】

浴温度50℃、無攪拌の条件でめっきを行なった。得ら 20 【表4】

れためっき皮膜の電流効率、ニッケル含有率、コバルト*

表2

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
電流効率(%)	82	78	80	79	83	75
ニッケル含有率(%)	16	16	15	17	16	18
コバルト含有率(%)	—	—	—	—	—	—
炭素含有率(%)	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
硬度(Hv)	600	680	700	690	680	680
外観	半光沢	光沢	光沢	光沢	光沢	光沢

【0030】

※※【表5】

表2(続き)

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
電流効率(%)	80	80	85	78	82	79
ニッケル含有率(%)	16	15	15	—	—	—
コバルト含有率(%)	—	—	—	29	31	31
炭素含有率(%)	0.5	0.6	0.6	0.6	0.9	0.8
硬度(Hv)	670	700	700	600	610	610
外観	光沢	光沢	光沢	半光沢	光沢	光沢

【0031】

【表6】

表2(続き)

	実施例		比較例			
	13	14	1	2	3	4
電流効率(%)	51	80	80	80	80	75
ニッケル含有率(%)	—	—	12	15	—	—
コバルト含有率(%)	32	30	—	—	22	19
炭素含有率(%)	1.3	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0
硬度(Hv)	630	620	450	450	400	390
外観	光沢	光沢	半光沢	半光沢	半光沢	半光沢

【0032】以上の結果より、添加剤として特定の脂肪族カルボン酸を配合し、更に必要に応じて還元剤を配合した本発明の鉄族合金めっき浴から、良好な外観を有す

る高硬度の鉄族合金めっき皮膜が高い電流効率で得られることが判る。

フロントページの続き

(72)発明者 梶本 英彦

大阪府大阪市阿倍野区天王寺町北3-5-
25-706

(72)発明者 井土垣 義一

大阪府和泉市池上町27-11

(72)発明者 中永 陽

大阪府大阪市東住吉区山坂1丁目18番13号